

PAT-NO: JP362226440A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62226440 A
TITLE: INFORMATION RECORDING MEDIUM
PUBN-DATE: October 5, 1987

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
OBARA, SHINICHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME FUJI PHOTO FILM CO LTD COUNTRY
N/A

APPL-NO: JP61069070
APPL-DATE: March 26, 1986

INT-CL (IPC): G11B007/24, B41M005/26

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an information recording medium which has high recording sensitivity and is stable to long-period preservation by incorporating a metal having specific surface tension like discontinuous specks into a recording layer on the side thereof in contact with a substrate.

CONSTITUTION: The metal 3 having ≥ 600 dyn/cm surface tension within the range of the m.p. and the temp. higher by 300°C than the m.p. is deposited by evaporation like the discontinuous specks on the substrate 1 and the recording layer 2 consisting of a mixture composed of Au, In and GeS, etc. is formed thereon. The metal 3 consists of at least one kind of the metal selected from the group consisting of Ag, Al, Co, Cu, Ga, Mo, Ni, Si, V, Au,

Be, Cr, Fe, Mn, Nb, Pd, Ti, and Zn. Such metal 3 is incorporated at 0.1~30wt%, more preferably 1~15wt%, into the recording layer 2. The recording layer 2 is the mixture composed of a low melting point metal and at least one kind of metallic compd. selected from a metallic sulfide, metallic fluoride, and metallic oxide.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-226440

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月5日

G 11 B 7/24
B 41 M 5/26A-8421-5D
V-7447-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 情報記録媒体

⑯ 特 願 昭61-69070

⑰ 出 願 昭61(1986)3月26日

⑱ 発 明 者 小 原 信 一 郎 富士宮市中大里200番地 富士写真フイルム株式会社内

⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式 南足柄市中沼210番地
会社

⑳ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

明 細 書

1. 発明の名称

情報記録媒体

2. 特許請求の範囲

1. 基板上に、レーザーによる情報の書き込みおよび／または読み取りが可能な記録層が設けられてなる情報記録媒体において、該記録層の基板に接する側に、融点と融点より300℃高い温度の範囲内において600 dyn/cm以上の表面張力を有する金属が不連続な斑点状に含有されていることを特徴とする情報記録媒体。

2. 上記斑点状に含有された金属の平均直径が10～500Åの範囲内にあり、点と点との平均間隔が50～1000Åの範囲内にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体。

3. 上記金属が、Ag、Al、Co、Cu、Ga、Mo、Ni、Si、V、Au、Be、Cr、Fe、Mn、Nb、Pd、TiおよびZnからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属で

あることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体。

4. 上記金属が、記録層中に0.1～30重量%の範囲内で含有されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体。

5. 上記記録層がさらに、低融点金属と、金属硫化物、金属弗化物および金属酸化物から選ばれる少なくとも一種の金属化合物とを含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体。

6. 上記記録層が、Au、InおよびGeSの混合物からなることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の情報記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の分野〕

本発明は、高エネルギー密度のレーザービームを用いて情報の書き込みおよび／または読み取りができる情報記録媒体に関するものである。

〔発明の技術的背景〕

近年において、レーザー光等の高エネルギー密

度のビームを用いる情報記録媒体が開発され、実用化されている。この情報記録媒体は光ディスクと称され、ビデオ・ディスク、オーディオ・ディスク、さらには大容量静止画像ファイルおよび大容量コンピュータ用ディスク・メモリーとして使用されうるものである。

光ディスクは、基本構造としてプラスチック、ガラス等からなる円盤状の透明基板と、この上に設けられたBi、Sn、In、Te等の金属または半金属からなる記録層とを有する。なお、記録層が設けられる側の基板表面には通常、基板の平面性の改善、記録層との接着力の向上あるいは光ディスクの感度の向上などの点から、高分子物質からなる下塗層または中間層が設けられている。光ディスクへの情報の書き込みは、たとえばレーザービームをこの光ディスクに照射することにより行なわれ、記録層の照射部分はその光を吸収して局所的に温度上昇する結果、物理的あるいは化学的な変化を生じてその光学的特性を変えることにより情報が記録される。光ディスクからの情報

いる。また、記録された情報をできる限り高い精度で読み取ることができるものであることが望まれている。

従来より、記録感度を向上させる目的であるいは読取精度を高める目的で、情報記録媒体の記録層として金属性薄膜とPbO、金属弗化物またはIn-Ge-S系カルコゲン化合物などからなる非金属薄膜との積層（特公開59-34519号公報）、金属とGeSとの混合物からなる層（特公開58-33120号公報）あるいは金属とMgF₂等の金属弗化物およびMoO₃等の金属酸化物との混合物からなる層（特公開58-15319号公報）などが知られている。

しかしながら、このような記録層では情報の記録時にレーザー光を照射しても記録層上にビットが十分に形成されない場合がある。これは、レーザー光の出力自体は記録層を融解するのに充分であるにもかかわらず、融解した記録層材料にビットが開きにくく、材料がそのまま同じ位置で固化することによる。このために、レーザー光の出力

の読み取りもまた、レーザービームを光ディスクに照射することなどにより行なわれ、記録層の光学的特性の変化に応じた反射光または透過光を検出することにより情報が再生される。

また、最近では記録層を保護するためのディスク構造として、二枚の円盤状基板のうちの少なくとも一枚の基板上に記録層を設け、この二枚の基板を記録層が内側に位置し、かつ空間を形成するようにリング状内側スペースとリング状外側スペースとを介して接合してなるエアースンドイッチ構造が提案されている。このような構造を有する光ディスクでは、記録層は直接外気に接することがなく、情報の記録、再生は基板を通過するレーザー光で行なわれるために、一般に記録層が物理的または化学的な損傷を受けたり、あるいはその表面に塵埃が付着して情報の記録、再生の障害となることがない。

情報記録媒体は、前述のように種々の分野において非常に利用価値が高いものであるが、その記録感度は少しでも高いものであることが望まれて

を上げる必要があり、記録媒体の感度は充分高いとは言いがたかった。また、このような未形成のあるいは不完全なビットの存在は情報の読取り時に誤差を生じる原因となり、問題を生ずる。

なお、このような問題を解消することを目的として、本出願人は既に、記録層がInと、金属硫化合物、金属弗化物および金属酸化合物から選ばれる少なくとも一種の金属化合物とを含有し、更に表面張力がその融点から融点+300℃の温度範囲において600 dyn/cm以上の金属を含有する記録媒体、さらにはこの金属の含有量が支持体に最も近い部分の記録層中において他の部分における濃度より高い記録媒体について、既に特許出願している（特願昭60-114733号）。この記録媒体によれば、従来の記録媒体に比較して、低いレーザー出力でC/N比（キャリアーとノイズの出力レベルの比）を高め、かつ読取誤差（ビットエラーレート）を少なくすることができる。

【発明の目的】

本発明は、読取誤差が低減した情報記録媒体を提供することをその目的とするものである。

また、本発明は、記録感度の高い情報記録媒体を提供することもその目的とするものである。

さらに、本発明は、温度、湿度等の過酷な環境条件下に長期間保存したのちも高感度でかつ読取誤差が低減した情報記録媒体を提供することもその目的とするものである。

【発明の要旨】

本発明は、基板上に、レーザーによる情報の書き込みおよび／または読み取りが可能な記録層が設けられてなる情報記録媒体において、該記録層の基板に接する側に、融点と融点より300℃高い温度の範囲内において600 dyn/cm以上の表面張力を有する金属が不連続な斑点状に含有されていることを特徴とする情報記録媒体を提供するものである。

できる。

従って、低いレーザー出力で高いC/N比を得ることができ、情報記録媒体の感度を従来よりも顕著に高めることができる。また、情報の読取時におけるビットエラーレート(BER)を著しく低減することができる。

さらに、本発明の情報記録媒体によれば、温度、湿度などの過酷な環境条件下で長期間保存された場合であっても、高感度を維持することができる、かつ読取誤差が少ない。すなわち、耐久性において非常に優れたものである。

これらの利点に加えて情報記録媒体の製造時において、上記表面張力の高い金属の不連続性(斑点の大きさ、間隔)を任意に調節することができ、これにより記録層形成時において記録層の基板へのぬれ特性を調節することが可能となる。また、読み取りの際にレーザー光の反射率を調節するのも容易となる。

【発明の効果】

本発明者は情報記録媒体について更に研究を重ねた結果、特定の表面張力を有する金属が基板側で不連続な斑点状に含有されてなる記録層を、基板上に設けることにより、記録媒体の感度を更に高め、かつ読取誤差を低減することができることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明においては記録層の基板側部分に、融点と融点より300℃高い温度の範囲内で表面張力が600 dyn/cm以上である金属が不連続な斑点状に存在しているために、該金属の高い表面張力によって、レーザー光の出力を上げることなく形状の良好なビットを記録層に容易に形成することができる。

また、この表面張力の高い金属は斑点状に不連続に存在しているために、連続層として面方向に平行に積層して存在するよりも、更には他の記録材料と混合状態で記録層中に存在するよりも、レーザー光の照射による熱エネルギーが面方向へ拡散することによる熱損失を大幅に低減することが

【発明の詳細な記述】

本発明の情報記録媒体は、たとえば以下のような方法により製造することができる。

本発明において使用する基板は、従来の情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板の光学的特性、平面性、加工性、取扱性、経時安定性および製造コストなどの点から、基板材料の例としてはソーダ石灰ガラス等のガラス；セルキャストポリメチルメタクリレート、射出成形ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；およびポリカーボネートを挙げることができる。これらのうちで寸法安定性、透明性および平面性などの点から、好ましいものはポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、エポキシ樹脂およびガラスである。

記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上および記録層の剥離の防止の目的で、下塗層が設けられていてもよい。下塗

層の材料としては、たとえば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、ニトロセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；シランカップリング剤などの有機物質；および無機酸化物（ SiO_2 、 Al_2O_3 等）、無機弗化物（ MgF_2 ）などの無機物質を挙げることができる。

基板材料がガラスの場合、基板から遊離するアルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンによる記録層への悪影響を防止するためには、スチレン・無水マレイン酸共重合体などの親水性基および／または無水マレイン酸基を有するポリマーからなる下塗層が設けられているのが望ましい。

下塗層は、たとえば上記物質を適当な溶剤に溶解または分散したのち、この塗布液をスピンコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。

グループを設けてもよい。

次に、基板（または下塗層もしくはプレグループ層）上、もしくは基板に直接プレグループが設けられた場合は該プレグループ上には、本発明の特徴的な要件である記録層が設けられる。

記録層の材料としては、まず、融点と融点より300℃高い温度の範囲内で表面張力が600 dyn/cm以上である金属が用いられる。

融点と融点より300℃高い温度の範囲内で表面張力が600 dyn/cm以上である金属の例としては、Ag、Al、Co、Cu、Ga、Mo、Ni、Si、V、Au、Be、Cr、Fe、Mn、Nb、Pd、TiおよびZnを挙げることができる。

これらの表面張力が高い金属は一般に0.1～30重量%の範囲内で記録層に含有され、好ましくは1～15重量%の範囲内である。

上記金属と組み合わせて用いられる記録層の材料としては、In、Te、Sn、Pb、Biなどの低融点金属；CrS、Cr₂S、Cr₂S₃、

あるいは、基板（または下塗層）上には、トラッキング用溝またはアドレス信号等の情報を表わす凹凸の形成の目的で、プレグループ層が設けられてもよい。プレグループ層の材料としては、アクリル酸のモノエステル、ジエステル、トリエステルおよびテトラエステルのうちの少なくとも一種のモノマー（またはオリゴマー）と光重合開始剤との混合物を用いることができる。

プレグループ層の形成は、まず精密に作られた母型（スタンパー）上に上記のアクリル酸エステルおよび重合開始剤からなる混合液を塗布し、さらにこの塗布液層上に基板を載せたのち、基板または母型を介して紫外線の照射により液層を硬化させて基板と液相とを固着させる。次いで、基板を母型から剥離することにより、プレグループ層の設けられた基板が得られる。プレグループ層の層厚は、一般に0.05～100 μmの範囲内であり、好ましくは0.1～50 μmの範囲内である。また、基板材料がプラスチックの場合、射出成形あるいは押出成形等により直接基板上にプレ

MoS₂、MnS、FeS、FeS₂、CoS、Co₂S₃、NiS、Ni₂S、PbS、Cu₂S、Ag₂S、ZnS、In₂S₃、In₂S₂、GeS_x（0.5 < x ≤ 2.0）、SnS、SnS₂、As₂S₃、Sb₂S₃およびBi₂S₃などの金属硫化物；MgF₂、CaF₂およびRhF₃などの金属弗化物およびMoO₂、In₂O、In₂O₃、GeOおよびPbOなどの金属酸化物を挙げることができる。好ましくは、低融点金属と金属硫化物、金属弗化物および金属酸化物のうちの少なくとも一種の金属化合物との混合物である。

特に好ましくは、表面張力が高い金属がAuであって、記録層材料がAu、InおよびGeSからなる組合せの場合である。

記録層中における低融点金属の含有量は一般に30～80重量%、好ましくは50～80重量%の範囲内である。また、金属硫化物、金属弗化物および金属酸化物などの金属化合物の含有量は一般に10～50重量%、好ましくは20～40重

量%の範囲内である。

ただし、本発明において上記表面張力が高い金属は、記録層の基板に接する側において不連続な斑点状に含有されている必要がある。

例えば、表面張力が高い金属は第1図および第2図に示すように、基板1に最も近い部分の記録層2中に斑点3の形態で不連続的に存在する。

なお、第1図は、順に基板1、記録層2が積層されてなる本発明の情報記録媒体の構成例を示す部分断面図である。また、第2図は、記録層を基板に最も近い部分において面方向に平行に切断した場合に、切断面における該表面張力が高い金属3の点在の例を示す平面図である。

上記表面張力が高い金属を斑点状に含有させる場合には、その平均直径が $10 \sim 500 \text{ \AA}$ の範囲内にあり、点と点との平均間隔が $50 \sim 1000 \text{ \AA}$ の範囲内にあることが好ましい。

記録層は、上記材料を蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどの方法により基板上に形成される。上記表面張力が高い金属の直径、点

なお、基板の記録層が設けられる側とは反対側の表面には耐傷性、防湿性などを高めるために、たとえば二酸化ケイ素、酸化スズ、弗化マグネシウムなどの無機物質；熱可塑性樹脂、光硬化型樹脂などの高分子物質からなる薄膜が真空蒸着、スパッタリングまたは塗布等の方法により設けられていてもよい。

このようにして基板および記録層がこの順序で積層された基本構成からなる情報記録媒体を製造することができる。

なお、貼り合わせタイプの記録媒体においては、上記構成を有する二枚の基板を接合剤等を用いて接合することにより製造することができる。また、エアースンドイッチタイプの記録媒体においては、二枚の円盤状基板のうちの少なくとも一方が上記構成を有する基板を、リング状の外側スペースと内側スペースとを介して接合することにより製造することができる。

と点もしくは線と線との間隔等の制御は、蒸着工程中で基板温度、真空度および金属蒸着速度等を変化させることにより行うことができる。

記録層は単層または重層でもよいが、その層厚は光情報記録に要求される光学濃度の点から一般に $500 \sim 1500 \text{ \AA}$ の範囲である。

上記表面張力が高い金属が基板に接する側において不連続な斑点状で存在することにより、該金属が連続層で面方向に平行に積層して存在する場合よりも、更には他の記録材料と混合状態で記録層中に存在するよりも、レーザービームの照射による熱エネルギーの面方向への熱伝散による損失を大幅に低減することができ、レーザー光によって情報の記録を行なう際に、ビットが形成されやすくなる。

従って、レーザー光の出力を小さくすることができ、記録速度を向上させることができる。また、形状の良好なビットを形成することができるから、情報の読取の際に読取誤差を低減することができる。

次に本発明の実施例および比較例を記載する。

〔実施例1〕

円盤状ポリカーボネート基板（外径： 130 mm 、内径： 15 mm 、厚さ： 1.2 mm ）面上に、Auを基板温度 90°C 、蒸着速度 $1 \text{ \AA}/\text{秒}$ 、真空度 10^{-5} torr の条件下で平均直径 1000 \AA 、点と点の平均間隔 300 \AA となるように斑点状に蒸着させた。

Auを斑点状に有する基板上に、更にInおよびGeSを共蒸着させて、Au、InおよびGeSからなる記録層を 1000 \AA の層厚で形成した（第1図参照）。この時、Au、InおよびGeSの記録層における割合はそれぞれ重量比で5%、65%および30%であった。

このようにして、順に基板および記録層からなる情報記録媒体を製造した。

〔比較例1〕

実施例1で用いた基板と同一の基板上に、Auを基板温度 20°C 、蒸着速度 $6 \text{ \AA}/\text{秒}$ 、真空度 10^{-5} torr の条件下で蒸着させてAuからなる連

絶縁層を設けた。次に、このAuの連続層上にInおよびGeSを共蒸着させてInとGeSの混合層を設け、記録層を二層の積層とした。この際に、記録層におけるAu、InおよびGeSの割合がそれぞれ重量比で5%、65%および30%からなり、絶縁層が1000Åとなるようにした。このようにして、順に基板および記録層からなる情報記録媒体を製造した。

〔情報記録媒体の評価〕

(1) 速度試験

得られたそれぞれの情報記録媒体について、

(a) 製造時、

(b) 温度60℃、湿度90%RHの恒温恒湿槽中で30日間放置後、

において、5m/秒の線速で二値情報の記録を行ない、キャリアーとノイズの出力レベルの比(C/N比)が最大となるレーザー出力およびその時のC/N比を測定した。

(2) 読取誤差試験

情報が記録された情報記録媒体について、上記(a)および(b)において、ナカミチ・ディスク(Nakanichi・Disk)評価装置ONS-1000を使用して、再生信号中のエラー信号の割合すなわちビットエラーレート(BER)を測定した。測定は、7mWの出力で記録された記録媒体について、スペクトルアナライザーによりバンド巾10KHzの条件で測定した。

得られた結果をまとめて第1表に示す。

第1表

| | 出力 (mW) | C/N比 (dB) | BER | |
|------|------------|--------------|-----------|-----------|
| | | | 製造時 | 30日後 |
| 実施例1 | 7 | 50 | 10^{-6} | 10^{-6} |
| 比較例1 | 8 | 50 | 10^{-2} | 10^{-1} |

第1表に示された結果から明らかなように、本発明の情報記録媒体(実施例1)は低い記録パワーで高いC/N比が得られ、記録感度が優れていた。また、BERの値が極めて小さく、読取誤差が低減した。また、60℃、湿度90%RHの条件下で30日間放置後もBERの値が全く変化せず、耐久性が特に優れていた。

一方、比較のための情報記録媒体(比較例1)は、高い記録パワーを必要とし、記録感度が劣っていた。さらに、BERの値も大きく、経時でBERの値が増大しており、耐久性が劣っていた。

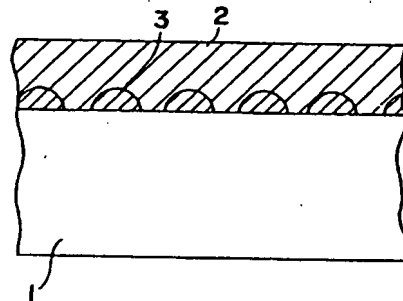
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の情報記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

第2図は、記録層中に斑点状に含有された表面張力が高い金属の分布状態の例を示す平面図である。

1: 基板、2: 記録層、3: 表面張力が高い金属

第1図



第2図

